

## SEARCH REQUEST FORM

## Scientific and Technical Information Center

Requester's Full Name: KICA LEE/H/10 Examiner #: 78424 Date: 8/16/03  
 Art Unit: 1751 Phone Number 305-0217 Serial Number: 10052322  
 Mail Box and Bldg/Rm Location: CP/9D34 Results Format Preferred (circle): PAPER DISK E-MAIL

If more than one search is submitted, please prioritize searches in order of need.

Please provide a detailed statement of the search topic, and describe as specifically as possible the subject matter to be searched. Include the elected species or structures, keywords, synonyms, acronyms, and registry numbers, and combine with the concept or utility of the invention. Define any terms that may have a special meaning. Give examples or relevant citations, authors, etc., if known. Please attach a copy of the cover sheet, pertinent claims, and abstract.

Title of Invention: Primary intermediate for coloration of oxidative hair  
 Inventors (please provide full names): Mu-III Lin et al.

Earliest Priority Filing Date: 1/23/2001

\*For Sequence Searches Only\* Please include all pertinent information (parent, child, divisional, or issued patent numbers) along with the appropriate serial number.

Please do search on the attached  
 formula  
 Thank you.  
 Examiner E. Wilc  
8/16/03

<b>STAFF USE ONLY</b>		<b>Type of Search</b>	<b>Vendors and cost where applicable</b>
Searcher:	<u>K. Fuller</u>	NA Sequence (#)	STN _____
Searcher Phone #:	_____	AA Sequence (#)	Dialog _____
Searcher Location:	_____	Structure (#)	Questel/Orbit _____
Date Searcher Picked Up:	_____	Bibliographic	Dr. Link _____
Date Completed:	<u>8/14/03</u>	Litigation	Lexis/Nexis _____
Searcher Prep & Review Time:	<u>20</u>	Fulltext	Sequence Systems _____
Clerical Prep Time:	_____	Patent Family	WWW/Internet _____
Online Time:	<u>20</u>	Other	Other (specify) _____



# STIC Search Report

EIC 1700

STIC Database Tracking Number: 10/1056

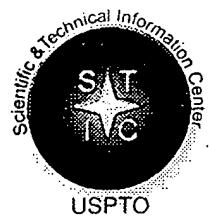
**TO:** Eisa Elhilo  
**Location:** CP3-9D34  
**Art Unit:** 1751  
**August 14, 2003**

**Case Serial Number:** 10/052322

**From:** Kathleen Fuller  
**Location:** EIC 1700  
CP3/4 3D62  
**Phone:** 308-4290

**Kathleen.Fuller@uspto.gov**

Search Notes



# STIC Search Results Feedback Form

EIC17000

Questions about the scope or the results of the search? Contact **the EIC searcher or contact:**

Kathleen Fuller, EIC 1700 Team Leader  
308-4290, CP3/4-3D62

## Voluntary Results Feedback Form

- *I am an examiner in Workgroup:*  *Example: 1713*  
➤ *Relevant prior art found, search results used as follows:*

- 102 rejection
- 103 rejection
- Cited as being of interest.
- Helped examiner better understand the invention.
- Helped examiner better understand the state of the art in their technology.

*Types of relevant prior art found:*

- Foreign Patent(s)
- Non-Patent Literature  
(journal articles, conference proceedings, new product announcements etc.)

- *Relevant prior art not found:*

- Results verified the lack of relevant prior art (helped determine patentability).
- Results were not useful in determining patentability or understanding the invention.

**Comments:**

Drop off or send completed forms to STIC/EIC1700 CP3/4 3D62





⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

## DE 198 26 457 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 07 D 309/06**

C 07 C 217/82

C 07 C 215/76

A 61 K 7/13

D 06 P 3/10

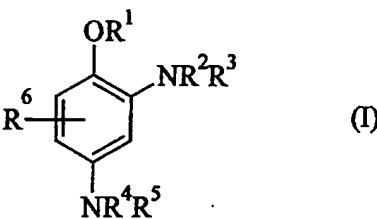
⑯ Anmelder:

Hans Schwarzkopf GmbH & Co. KG, 22763  
Hamburg, DE

⑰ Erfinder:

Akram, Mustafa, Dr., 22457 Hamburg, DE; Wolff,  
Wolfgang, 22941 Bargteheide, DE; Kleen, Astrid,  
Dr., 40699 Erkrath, DE

DE 198 26 457 A 1



in der R<sup>1</sup> steht für einen Substituenten -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und X für einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen 6-Ring oder einen gesättigten oder ungesättigten 7-Ring steht, der bis zu zwei Schwefel- oder Sauerstoffatome sowie bis zu drei Stickstoffatome enthalten kann, mit der Maßgabe, daß im 6-Ring mindestens drei Kohlenstoffatome und im 7-Ring mindestens vier Kohlenstoffatome enthalten sind, und die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trihydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkylgruppe, eine mit Methyl-, Ethyl- oder Hydroxyethylresten am Stickstoff einfach oder doppelt substituierte C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, wobei mindestens einer der Substituenten R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> Wasserstoff ist, und der Substituent R<sup>6</sup> steht für Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Monohydroxyalkylgruppe,

ein Halogenatom, sowie deren Verwendung zum Färben von Keratinfasern und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel. Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch Ausfärbungen von einer außerordentlichen Brillanz bei gleichzeitig hoher Egalisierung und ausgezeichneter Licht-, Schweiß- und Waschechtheit aus.

DE 198 26 457 A 1

# DE 198 26 457 A 1

## Beschreibung

Diese Erfindung betrifft neue Diaminophenolderivate, deren Verwendung zum Färben von Keratinfasern sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel.

5 Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

10 Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme, Reibung und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. Dauerwellenflüssigkeiten. Schließlich sollen sie – falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend – die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin soll die erzielte Färbung durch Blondierung leicht wieder aus dem Haar entfernt werden können, falls sie doch nicht den individuellen Wünschen der einzelnen Person entspricht und rückgängig gemacht werden soll.

15 Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

20 Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol.

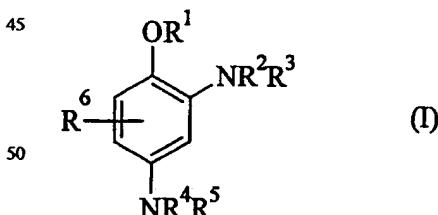
25 Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinnomonmethylether, m-Phenyldiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

30 In DE-A1-35 16 906 sind 2,4-Diaminophenyltetrahydrofurfuryl ether offenbart, die sich durch sehr gute Färbeeigenschaften auszeichnen. Diese Verbindungen haben sich aber in letzter Zeit, nicht zuletzt bedingt durch verbesserte Nachweismethoden und die gestiegenen Ansprüche an die Produktsicherheit, als möglicherweise problematisch erwiesen.

35 Es bestand daher die Aufgabe, Kupplerkomponenten mit ähnlich guten Färbeeigenschaften zu finden, die toxikologisch unbedenklich sind.

40 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte 2,4-Diaminophenolderivate zumindestens vergleichbare Färbeeigenschaften aufweisen, ohne mit den oben genannten Nachteilen behaftet zu sein. So werden unter Verwendung dieser Kupplerkomponenten mit den meisten bekannten Entwicklerkomponenten Ausfärbungen von einer außerordentlichen Brillanz bei gleichzeitig hoher Egalisierung und ausgezeichneter Licht-, Schweiß- und Waschechtheit erzielt. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Nuancen im Blaubereich zu nennen.

45 Ein erster Gegenstand der Erfindung sind daher Diaminophenolderivate der allgemeinen Formel (I)



50 in der R¹ steht für einen Substituenten -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und X für einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen 6-Ring oder einen gesättigten oder ungesättigten 7-Ring steht, der bis zu zwei Schwefel- oder Sauerstoffatome sowie bis zu drei Stickstoffatome enthalten kann, mit der Maßgabe, daß im 6-Ring mindestens drei Kohlenstoffatome und im 7-Ring mindestens vier Kohlenstoffatome enthalten sind, und die Substituenten R²-R⁵ unabhängig voneinander stehen für

- 55
- Wasserstoff,
  - eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, z. B. eine Methyl-, Ethyl, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl oder iso-Butylgruppe,
  - eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, z. B. eine Hydroxymethyl-, 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl- oder 4-Hydroxybutylgruppe,
  - eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, z. B. eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe,
  - eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trihydroxyalkylgruppe, z. B. eine 2,3,4-Trihydroxybutylgruppe,
  - eine Amino-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, z. B. eine 2-Aminoethylgruppe,
  - eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkylgruppe, z. B. eine 2-Chlorethylgruppe,
- 60
- 65
- eine mit Methyl-, Ethyl- oder Hydroxyethylresten am Stickstoff einfach oder doppelt substituierte C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Amino-

noalkylgruppe

wobei mindestens einer der Substituenten R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> Wasserstoff ist,  
und der Substituent R<sup>6</sup> steht für

- Wasserstoff,
- eine Methylgruppe,
- eine Ethylgruppe,
- eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Monohydroxyalkylgruppe, z. B. eine Hydroxymethyl-, 2-Hydroxyethyl- oder eine 3-Hydroxypropylgruppe,
- ein Halogenatom, z. B. ein Fluor-, Chlor- oder ein Bromatom

5

10

sowie die physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Ringe des Substituenten R<sup>1</sup> können in einer Ausführungsform eine oder mehrere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, z. B. eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl- oder iso-Butylgruppe, tragen.

15

Bevorzugt sind im Sinne der Erfindung Diaminophenolderivate gemäß Formel (I), bei denen das Heteroatom im Substituenten R<sup>1</sup> ein Sauerstoffatom ist.

Bevorzugt sind weiterhin im Sinne der Erfindung Diaminophenolderivate gemäß Formel (I), bei denen X ein gesättigtes Ringsystem enthält.

20

Besonders bevorzugt sind Diaminophenolderivate gemäß Formel (I), bei denen X ein 6-atomiger Ring ist, insbesondere ein Tetrahydropyranring.

25

Weiterhin besonders bevorzugt sind Diaminophenolderivate gemäß Formel (I), bei denen die Zahl n = 1 ist, ganz besonders bevorzugt ist eine Tetrahydropyramethylgruppe als Substituent R<sup>1</sup>.

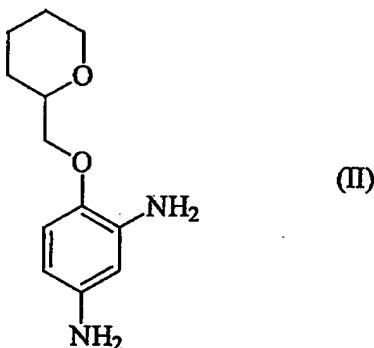
30

Ebenfalls bevorzugt sind Diaminophenolderivate gemäß Formel (I), bei denen die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, insbesondere für eine Methylgruppe.

35

Eine besonders bevorzugte Verbindung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist 1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-diaminobenzol der entsprechend Formel (II).

40



Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt ausgehend von entsprechend substituierten 2,4-Dinitrobenzolen im Rahmen üblicher Synthesemethoden durch Substitution, eventuell Alkylierung und anschließende Hydrierung. Bezüglich der Einzelheiten wird auf das im Beispielteil ausführlich dargestellte Synthesebeispiel verwiesen.

45

Da es sich bei allen erfindungsgemäßen Substanzen um Amino-Verbindungen handelt, lassen sich aus diesen in üblicher Weise die bekannten Säureadditionssalze herstellen. Alle Aussagen dieser Schrift und demgemäß der beanspruchte Schutzbereich beziehen sich daher sowohl auf die in freier Form vorliegenden Diaminophenolderivate gemäß Formel (I) als auch auf deren wasserlösliche, physiologisch verträgliche Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate.

50

Ein zweiter Gegenstand dieser Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten Diaminophenolderivate als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfarbstoffen.

55

Ein dritter Gegenstand der Erfindung sind schließlich Oxidationsfarbstoffe zum Färben von Keratinfasern enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem zum Färben geeigneten Medium, die als Kupplerkomponente mindestens eines der vorgenannten Diaminophenolderivate enthält.

60

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfarbstoffe in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

65

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfarbstoffe in einem wässrigen Träger oder in Pulverform.

70

Die erfindungsgemäßen Oxidationsfarbstoffe enthalten mindestens eine Kupplerkomponente gemäß Formel (I) sowie eine oder mehrere Entwicklerkomponenten und können gewünschtenfalls noch weitere Kupplerkomponenten enthalten.

75

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylenediamin, 2-(2,5-Diamino-phenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin,

# DE 198 26 457 A 1

4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-amino-phenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, Bis-(2-hydroxy-5-amino-phenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

5 Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylenediamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin, 2-(2,5-Diamino-phenyl)-ethanol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan und o-Aminophenol.

10 Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylenediamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 2,6-Dimethyl-3-amino-phenol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

15 20 Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten im Sinne der Erfindung sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, m-Aminophenol, o-Aminophenol und 2-Chlorresorcin.

25 Diese weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2, enthalten sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylenamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol 4-Ethylamino-3-nitrobenzoësäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catcchu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten können auch Indole und Indoline, sowie deren physiologisch verträgliche Salze, sein. Bevorzugte Beispiele sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol. Weiterhin bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, so weit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärb- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe), sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

65 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel können die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet werden. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

# DE 198 26 457 A 1

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist, 15
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylsethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, 20
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub>H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist, 25
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2–15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen. 30

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>–C<sub>22</sub>–Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure. 35

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO<sup>(-)</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>(-)</sup>-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>–18–Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylinodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12</sub>–18–Acylsarcosin. 45

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, 55
- C<sub>12</sub>–22–Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8</sub>–22–Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl, 60
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare ka-

tionische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfnungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylaminodopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate sowie die unter dem Warenzeichen Dehyquart® vertriebenen Produkte wie Dehyquart AU-46.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbare quaternäre Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammnoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammnoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammnoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butyl-acrylamid-Terpolymeren,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Joghannisbrotkernmehl, Leinsamengummien, Dextrans, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöl, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmitel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

# DE 198 26 457 A 1

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbermittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdikungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbermittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme zur Übertragung von Luftsauerstoff auf die Entwicklerkomponente oder zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeschampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## Ausführungsbeispiele

### 1. Synthese von 1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-diaminobenzol, Dihydrochlorid

#### 1.1 Synthese von 1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-dinitrobenzol

Zu 20,3 g (0,1 mol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 36,0 g (0,31 mol) 2-Hydroxymethyltetrahydropyran wurden bei 45°C 8,8 g einer 50%igen Natronlauge innerhalb von 1 h zugetropft. Anschließend wurde 5 h bei 45°C nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde im Scheide-trichter mehrfach mit Wasser gewaschen und das Öl abgetrennt.

Als Produkt erhielt man ein gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 23 g (81% d.Th.).

#### 1.2 Hydrierung von 1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-diaminobenzol

41,6 g (0,15 mol) 1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-dinitrobenzol wurden in 100 ml Methanol in Gegenwart von 2 g Pd/C (5%ig) bei einer Temperatur von max. 65°C und einem Druck von max. 20 bar hydriert. Nachdem die Wasserstoffaufnahme beendet war, wurde der Katalysator abfiltriert und bei max. 25°C 1 h HCl-Gas in das Filtrat eingeleitet. Anschließend wurde das Lösemittel abdestilliert und der Niederschlag abgesaugt.

Es wurden 33,8 g eines grauen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 154°C erhalten.

## 2. Ausfärbungen

Alle Mengenangaben in den Beispielen sind Gewichtsteile.

### 1. Flüssigfarbe

1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-diaminobenzol-dihydrochlorid	0,95
p-Toluylendiaminsulfat	4,20
Resorcin	0,26
m-Aminophenol	0,18
o-Aminophenol	0,72
Isopropanol	5,00
Kaliumoleinseife <sup>1</sup>	7,50
Lowenol® S216 <sup>2</sup>	18,50
Ammoniak (25%ig)	6,00
Natriumsulfit	0,50
Wasser	ad 100

40

45

50

55

<sup>1</sup> INCI Bezeichnung: Potassium Oleate

<sup>2</sup> Bis(2-hydroxyethyl)sojaalkylamindioleat (INCI Bezeichnung: Dihydroxyethyl Soyamine Dioleat)(Lowenstein Dyes Cosmetics Inc.).

Dieses Mittel wurde mit einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 gut gemischt und auf eine graue Haarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei Raumtemperatur wurde die Strähne sorgfältig ausgespült, nachshampontiert und getrocknet.

60

65

Die Strähne zeigte eine schwarzbraune Färbung.

# DE 198 26 457 A 1

## 2. Cremehaarfarbe

	1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-diaminobenzol-dihydrochlorid	1,45
5	p-Phenyldiamin-hydrochlorid	0,90
	Resorcin	0,36
	m-Aminophenol	0,29
	Eumulgin®B3 <sup>3</sup>	2,70
	Myristylalkohol	2,10
10	Cetylalkohol	6,70
	Natriumsulfit	0,70
	Hydroxyethylcellulose	0,80
	Ammoniak (25%ig)	4,50
	Wasser	ad 100,00

15 <sup>3</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 30 Mol Ethylenoxid (INCI-Bezeichnung: Ceteareth 30) (HENKEL).

Dieses Mittel wurde mit einer 6%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 1 vermischt und auf graues Hum-  
20 anhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei Raumtemperatur wird die Strähne gut ausgespült, nachsham-  
pooniert und mit dem Fön getrocknet.

Die Strähne war blauschwarz eingefärbt.

## 3. Creme Coloration

25	1-Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-diaminobenzol-dihydrochlorid	1,50
	p-Aminophenol	0,90
	5-Amino-2-methylphenol	0,10
	m-Aminophenol	0,05
30	Eumulgin®B3	2,30
	Cetylalkohol	4,50
	Stearylalkohol	4,00
	Cutina®GMS <sup>4</sup>	0,50
	Emulgade®1000NI <sup>5</sup>	1,00
35	Monoethanolamin	ad pH 8,5
	Natriumsulfit	0,30
	Wasser	ad 100,00

40 <sup>4</sup> Glycerinmonostearat (INCI-Bezeichnung: Glyceryl Stearate) (HENKEL).

<sup>5</sup> Cetylstearylalkohol-Emulgator-Gemisch: nichtionogen (INCI-Bezeichnung: Cetearylalkohol, Ceteareth-20) (HENKEL)

Dieses Mittel wurde mit einer wäßrigen, 1,5%igen Wasserstoffperoxidlösung im Verhältnis 1 : 2 vermischt und auf  
45 mittelblondes Normalhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 min bei Raumtemperatur wurde die mittelblonde  
Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die so erhaltene Strähne war kastanienkupfer eingefärbt.

## 4. Haarfärbemittel in Pulverform

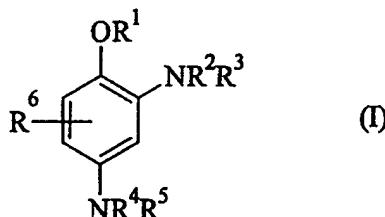
50	1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-diaminobenzol-dihydrochlorid	3,60
	Resorcin	0,90
	p-Phenyldiamin-hydrochlorid	2,25
	m-Aminophenol	0,70
55	Natriumperborat	23,00
	Carboxymethylcellulose	5,00
	Paraffinöl DAB 9 <sup>6</sup>	8,00
	Henna neutral	ad 100,00

60 <sup>6</sup> 35mPa · s, gemessen bei 20°C (Parafuid Mineralölgesellschaft).

40 g des Haarfärbemittels wurden mit 160 g warmen Wassers (40°–50°C) gut vermischt, um einen gut streichfähigen  
Brei zu erhalten. Dieses Gemisch, mit einem Pinsel aufgetragen, ließ man 30 min bei 40°C auf hellbraunes oder ergrautes  
65 Haar einwirken. Danach wurde die Haarsträhne mit klarem Wasser gründlich gespült, nachshampooiert und anschlie-  
ßend mit einem Fön getrocknet.

Die Strähne war blauschwarz eingefärbt.

## 1. Diaminophenolderivate der allgemeinen Formel (I)



in der R<sup>1</sup> steht für einen Substituenten -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und X für einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen 6-Ring oder einen gesättigten oder ungesättigten 7-Ring steht, der bis zu zwei Schwefel- oder Sauerstoffatome sowie bis zu drei Stickstoffatome enthalten kann, mit der Maßgabe, daß im 6-Ring mindestens drei Kohlenstoffatome und im 7-Ring mindestens vier Kohlenstoffatome enthalten sind, und die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> unabhängig voneinander stehen für

- Wasserstoff,
- eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylgruppe,
- eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe,
- eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trihydroxyalkylgruppe,
- eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe,
- eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Halogenalkylgruppe,
- eine mit Methyl-, Ethyl- oder Hydroxyethylresten am Stickstoff einfach oder doppelt substituierte C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe

wobei mindestens einer der Substituenten R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> Wasserstoff ist, und der Substituent R<sup>6</sup> steht für

- Wasserstoff
- eine Methylgruppe,
- eine Ethylgruppe,
- eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Monohydroxyalkylgruppe,
- ein Halogenatom

sowie die physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen.

2. Diaminophenolderivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Heteroatom im Substituenten R<sup>1</sup> ein Sauerstoffatom ist.

3. Diaminophenolderivate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X ein 6-Ring ist.

4. Diaminophenolderivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß n = 1 ist.

5. Diaminophenolderivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substituenten R<sup>1</sup> um eine Tetrahydropyranylmethylgruppe handelt.

6. Diaminophenolderivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe.

7. 1-(Tetrahydro-pyran-2-yl-methoxy)-2,4-diaminobenzol.

8. Verwendung von Diaminophenolderivaten nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und deren physiologisch verträglichen Salzen als Kupplerkomponenten in Oxidationsfärbemitteln.

9. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem zum Färben geeigneten Medium, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Diaminophenolderivat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

10. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Entwicklerkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, die aus p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 2-Aminomethyl-4-amino-phenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin, 2-(2,5-Diamino-phenyl)-ethanol, Bis-(2-hydroxy-5-amino-phenyl)-methan und o-Aminophenol gebildet wird, enthält.

11. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine weitere Kupplerkomponente ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, Methyl- 1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin, m-Aminophenol, o-Aminophenol und 2-Chlorresorcin, enthält.

12. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten sind.

13. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein direkt-ziehender Farbstoff enthalten ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

65